Ueber

Meta-Quecksilberditolyl

und

Meta-Tolylphosphorverbindungen.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

von

William Berghegger

aus Peine (Prov. Hannover).

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1894.

Referent: Prof. Dr. **Michaelis.**

Die Darstellung aromatischer Phosphorverbindungen, bei welchen der Phosphor im Benzolkern gebunden ist, wurde zuerst von A. Michaelis beschrieben. Während A. W. Hofmann bei Versuchen zur Darstellung der genannten Verbindungen vom Phosphorwasserstoff ausging, schien A. Michaelis das Phosphorchlorür als Ausgangspunkt geeigneter zu sein, da Benzol jedenfalls nur durch stark wirkende Reagentien beeinflusst werden konnte. Er liess daher Phosphorchlorür auf Benzol bei höherer Temperatur in dem von ihm construirten und beschriebenen Phosphenylapparate[1] einwirken, wobei sich das Phosphorchlorür mit Benzol nach folgender Gleichung umsetzte:

$$PCl_3 + C_6H_6 = PCl_2 . C_6H_5 + HCl.$$

Eine andere von demselben Chemiker mitgetheilte Methode beruht auf der Einwirkung von Phosphorchlorür auf Quecksilberdiphenyl, indem die Umsetzung nach der Gleichung verläuft:

$$PCl_3 + Hg(C_6H_5)_2 = PCl_2 . C_6H_5 + HgCl . C_6H_5.$$

Die Einwirkung von Phosphorchlorür auf Quecksilberdiphenyl wurde bereits von E. Dreher und R. Otto[2] gleich nach der Entdeckung des Quecksilberdiphenyls studirt, in der Erwartung, dass sich so Triphenylphosphin

[1] Annalen 181, 281.
[2] Annalen 154, 130.

bilden werde. Sie erhitzten zu diesem Zwecke Quecksilberdiphenyl und Phosphorchlorür im zugeschmolzenen Rohre auf 180° und constatirten auch die Bildung von Quecksilbermonophenylchlorid, ohne jedoch ein Phenylderivat des Phosphors, das sich hierbei offenbar gebildet haben musste, isoliren zu können. F. Schwarze[1] wiederholte diese Versuche, konnte jedoch nur dieselben negativen Resultate constatiren. Dann unternahm es A. Michaelis, diese Frage zu entscheiden. Während Dreher und Otto angenommen hatten, dass sich bei Einwirkung von überschüssigem Phosphorchlorür auf Quecksilberdiphenyl das Triphenylphosphin bilden werde, erschien ihm dieses bei der grossen Beständigkeit des Quecksilberdiphenyls durchaus unwahrscheinlich. Er vermuthete vielmehr, dass nur ein Chloratom im Phosphorchlorür durch Phenyl ersetzt, und so das schon auf andere Weise erhaltene Phenylchlorphosphin (Phosphenylchlorid) entstehen würde. Die Versuche, die von ihm alsdann angestellt wurden, bestätigten diese Vermuthung vollkommen. Die Umsetzung verlief nach der Gleichung:

$$PCl_3 + Hg(C_6H_5)_2 = PCl_2 . C_6H_5 + C_6H_5 . HgCl.$$

Diese Bildungsweise des Phenylchlorphosphins ist deshalb von grosser Wichtigkeit, weil sie allgemein ist. Man kann so einerseits die Tolyl- und Naphtylverbindungen unter Anwendung von Quecksilberditolyl oder -dinaphtyl erhalten, andererseits die Phenylverbindungen von Arsen, Bor u. s. w. darstellen. Als Darstellungsmethode für Phenylchlorphosphin ist dagegen der erstere Weg, die Einwirkung von Phosphorchlorür auf Benzol, bei weitem vorzuziehen.

Das Phenylchlorphosphin wurde nach beiden eben angedeuteten Methoden von A. Michaelis dargestellt und einer eingehenden Untersuchung unterzogen, wodurch die Identität beider Producte mit Sicherheit festgestellt

[1] Journal f. pract. Chemie [2] 10, 233.

wurde[1]. Das Phenylchlorphosphin zersetzt sich an der Luft, schneller beim Eintragen in Wasser, zu phosphenyliger Säure unter lebhafter Erwärmung. Die phosphenylige Säure $C_6H_5.PO_2H_2$ scheidet sich dabei als dickes Oel ab, welches allmählich erstarrt. Sie entspricht vollkommen der phosphorigen Säure. Von den Reactionen ist die mit Eisenchlorid die charakteristischste. Dieses Chlorid erzeugt in der Lösung der phosphenyligen Säure einen weissen käsigen Niederschlag, welcher selbst von concentrirter Salzsäure in der Kälte nicht gelöst wird.

Durch Addition tritt leicht Chlor und Brom an das Phenylchlorphosphin, indem sich unter starker Erwärmung das Tetrachlorid $C_6H_5.PCl_4$ resp. das Phosphenylchlorobromid $C_6H_5.PCl_2Br_2$ bildet. Das Phosphenyltetrachlorid raucht an der Luft und zerfliesst durch Absorbtion von Feuchtigkeit oder beim Eintragen in Wasser unter starker Wärmeentwicklung zu Phosphenyloxychlorid:

$$C_6H_5.PCl_4 + H_2O = C_6H_5.POCl_2 + 2HCl.$$

Mit mehr Wasser zersetzt sich das zuerst gebildete Oxychlorid weiter zu der entsprechenden Säure, der Phosphenyl- oder Phenylphosphinsäure:

$$C_6H_5.POCl_2 + 2H_2O = C_6H_5.PO(OH)_2 + 2HCl.$$

In naher Beziehung zu der Phosphenylsäure steht die Phenylphosphorsäure $PO(OH)_2(OC_6H_5)$, welche zuerst von O. Rembold[2] im reinen Zustande erhalten und später von O. Jacobsen[3] näher untersucht wurde. Die verschiedene Constitution dieser beiden Säuren tritt deutlich in dem Zerfallen durch die Wärme hervor. Die Phosphenylsäure zerfällt in Benzol und Metaphosphorsäure, die Phenylphosphorsäure in Phenol und Metaphosphorsäure:

$$C_6H_5.PO(OH)_2 = C_6H_6 + PO_3H.$$
$$(C_6H_5.O)PO(OH)_2 = C_6H_5(OH) + PO_3H.$$

---

[1] Annalen 181, 293.

[2] Zeitschrift für Chemie, 1866, 651.

[3] Ber. d. Deutsch. chem. Gesellschaft, 8, 1519.

Das Phosphenyloxychlorid erhält man am leichtesten durch Ueberleiten von trockner schwefliger Säure über das Tetrachlorid, welches dabei unter Erwärmung in Thionylchlorid und Phosphenyloxychlorid übergeht:

$$C_6H_5.PCl_4 + SO_2 = C_6H_5.POCl_2 + SOCl_2.$$

Durch Ersetzen der beiden Chloratome im Phosphenylchlorid durch Wasserstoff gelangt man zu dem Anilin der Phosphorreihe, dem Phenylphosphin $C_6H_5.PH_2$. Die Darstellung geschieht am bequemsten dadurch, dass man die phosphenylige Säure der trockenen Destillation unterwirft, wobei dieselbe in Phenylphosphin und Phenylphosphinsäure zerfällt:

$$3\,C_6H_5.PO_2H_2 = C_6H_5.PH_2 + 2\,C_6H_5.PO_3H_2.$$

Weit leichter als das Phenylphosphin lassen sich die Aethyl- und Methyl-Derivate desselben erhalten.

Zur Darstellung der Homologen des Phosphenylchorids ist der Phosphenylapparat, beziehungweise die Destillation der Benzolhomologen mit Phosphortrichlorid durch ein heisses Rohr nicht geeignet. Nach Untersuchungen von A. Michaelis und H. Lange[1] entstehen z. B. beim Hindurchleiten von dampfförmigem Toluol und Phosphorchlorür durch ein glühendes Rohr in dem angegebenen Apparate im Wesentlichen Stilben und Dibenzyl, während ein Tolylphosphorchlorür sich nur in untergeordneter Menge gebildet hatte und nicht von den genannten Kohlenwasserstoffen zu trennen war. Bei dem Versuche, die Trennung durch Einleiten von Chlor in das mit Wasser behandelte Gemisch der Kohlenwasserstoffe zu bewerkstelligen, enstand eine Trichlortolylphosphinsäure $CH_3.C_6HCl_3.PO(OH)_2$, auf welche in dem experimentellen Theile dieser Arbeit noch näher eingegangen werden wird.

Als eine recht bequeme und allgemeine Methode zur Darstellung der höheren Homologen des Phenylchlorphosphins ergab sich ferner die Reaction von Friedel und Crafts,

[1] Ber. d. Deutsch. chem. Gesellschaft 8, 1316.

Erhitzen von Chlorid und Kohlenwasserstoff bei Gegenwart von Chloraluminium. Diese Reaction, die in der organischen Chemie von so grosser Anwendbarkeit ist, hat bei Versuchen zur Einführung von Resten anorganischer Chloride in Kohlenwasserstoffe vielfach kein günstiges Resultat ergeben, wie dieses nach A. Michaelis und W. La Coste[1] bei Anwendung von Benzol und Arsenchlorür, nach Councler[2] bei Anwendung von Benzol und Borchlorid der Fall ist. Es entstehen nämlich bei Eintritt der lebhaften Reaction häufig harzartige Producte, aus denen sich keine bestimmten chemischen Verbindungen isoliren lassen. Erhitzt man aber Phosphorchlorür mit aromatischen Kohlenwasserstoffen unter Zusatz von Chloraluminium, so entstehen leicht aromatische Phosphorchlorüre. Es sind bei dieser Darstellungsweise jedoch stets bestimmte Bedingungen zu erfüllen, um eine gute Ausbeute zu erhalten. Zur Darstellung eines beliebigen Tolylphosphorchlorürs ist dieser Weg, wie gesagt, sehr geeignet, doch hat man es hierbei nicht in der Hand, ein Ortho-, Meta- oder Para-Derivat zu erhalten. Um ein Derivat von bestimmter Stellung zu gewinnen, ist man allein auf die Darstellungsmethode mittelst Quecksilberditolys angewiesen. Das mittelst der Friedel und Crafts'schen Reaction erhaltene Tolylphosphorchlorür $C_6H_4.CH_3.PCl_2$ siedet bei 245° C. und erwies sich als vollkommen identisch mit dem durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf das bei 235° C. schmelzende Quecksilberditolyl dargestellte Tolylphosphorchlorür. Wie die Spaltung der daraus dargestellten Tolylphosphinsäuren bestätigte, war in beiden Fällen Paratolylphosphorchlorür entstanden. Das Paratolylphosphorchlorür und seine Derivate wurden von A. Michaelis und Cl. Panek dargestellt und eingehend untersucht. Auch die Derivate des Orthotolylphosphorchlorürs, welches aus dem bei 107° C.

---

[1] Annalen 201, 184.

[2] Journal f. prakt. Chemie [2] 18, 399.

schmelzenden Orthoquecksilberditolyl durch Einwirkung von Phosphorchlorür erhalten wurde, sind von denselben theilweise beschrieben[1]. Eine kurze Angabe der Eigenschaften der Derivate des ortho- und para-Tolylphosphorchlorürs wird, der besseren Uebersicht halber, in dem experimentellen Theil dieser Abhandlung den darin behandelten Metaderivaten gegenüber gestellt werden.

Die Darstellung des Metatolylphosphorchlorürs ist ganz analog der der Ortho- und Para-Verbindung, doch wird sie sehr erschwert durch die schwierige Herstellung des Metabromtoluols, aus welchem allein das Metaquecksilberditolyl sich erhalten lässt.

[1] Annalen 212, 203 und folgende.

Experimenteller Theil.

Meta-Bromtoluol.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3\,(1) \\ Br.\,(3). \end{matrix}$$

Das Metabromtoluol wurde von A. Wroblewsky[1] und später von A. Grete[2] eingehend beschrieben. Zur Darstellung desselben verwendet man am besten das käufliche Toluidin $C_7H_7.NH_2$, das ein Gemisch der Ortho- und Para-Verbindung darstellt. Dieses wurde durch 18 bis 20stündiges Kochen mit Eisessig in die Acetylverbindung $C_7H_7.NH.C_2H_3O$ verwandelt. Bei Anwendung des gleichen Volumens Eisessig erstarrt das Product beim Erkalten zu einem festen Krystallbrei, der dann zum Zweck der weiteren Verarbeitung in einem grösseren Ueberschuss von Eisessig gelöst werden muss. Man wendet daher am besten von vorn herein etwa die 3—4fache Menge Eisessig an und kann dann das im Eisessig in Lösung gebliebene Acettoluid sogleich bromiren. Es wurde zu diesem Zweck etwas mehr als die dem angewandten Toluidin entsprechende Menge Brom langsam bei guter Kühlung und unter fortwährendem Umschütteln tropfenweis hinzugefügt. Die Hälfte

[1] Annalen 168, 155.

[2] Annalen 177, 231.

des angewandten Broms geht hierbei als Bromwasserstoffsäure fort. Bereits während des Bromirens krystallisirte ein Theil des entstandenen m-Bromacettoluidins $C_6H_3 . CH_3 . Br . NH . C_2H_3O$ als körnige Masse aus. Nach Beendigung des Bromirens wurde das Product in sehr viel Wasser gegossen, wobei sich das m-Bromacettoluid breiförmig ausschied. Die Acetylverbindung wurde hierauf durch Absaugen von der Flüssigkeit getrennt und aus der letzteren alsdann durch Soda der Rest des m-Bromacettoluids gefällt. Eine Probe desselben aus Alkohol umkrystallisirt, schied sich in schönen weissen Nadeln ab. Um das m-Bromacettoluid in das m-Bromtoluidin $C_6H_4 . CH_3 . NH_2$ überzuführen, kann man zwei Wege einschlagen, entweder man spaltet den Essigsäurerest direct durch alkoholisches Kali ab und erhält so die freie Base, oder man führt das m-Bromacettoluidin erst in das salzsaure Salz $C_6H_3 . CH_3 . Br . NH_2 . HCl$ über und scheidet alsdann das m-Bromtoluidin durch Natronlauge ab. Der letztere Weg liefert günstigere Resultate wie der erstere. Es wurde daher das m-Bromacettoluidin in heisse concentrirte Salzsäure eingetragen und alsdann erhitzt, bis Lösung erfolgt war. Beim Erkalten schied sich alsdann das salzsaure Salz in grosser Menge als blättrig krystallinische Masse ab. Das so erhaltene Salz wurde durch Absaugen von der überschüssigen Salzsäure getrennt und in letztere von neuem m-Bromaccettoluidin eingetragen, eventuell unter Zusatz von etwas frischer Salzsäure, bis schliesslich alles in das salzsaure Salz überführt war. Das salzsaure m-Bromtoluidin kann man, um es in die freie Base überzuführen, in heissem Wasser lösen und alsdann durch Natronlauge das freie m-Bromtoluidin ausfällen, oder man trägt zweckmässiger das salzsaure Salz direct in heisse concentrirte Natronlauge ein, da man hierbei mit weniger grossen Flüssigkeitsmengen zu arbeiten hat. In derselben Weise behandelt man auch die abgesaugte salzsaure Lösung, aus welcher noch eine nicht unbedeutende

Menge der Base erhalten werden kann. Das m-Bromtoluidin $C_6H_3.CH_3.Br.NH_2$ setzt sich hierbei als schwarzbraunes Oel, welches durch harzartige Producte noch stark verunreinigt ist, zu Boden. Dieses Oel erstarrt, sobald man es etwas abkühlt, zu einer festen krystallinischen Masse. Man kann es so als feste Krystallmasse bequem von dem anhaftenden Wasser trennen, welches bei der weiteren Operation störend wirkt und die Ausbeute stark beeinträchtigt. Zum Zweck der Abspaltung der Amidogruppe wurde das m-Bromtoluidin in sehr viel starkem Alkohol gelöst und dann in jedesmal kleine Portionen salpetrige Säure eingeleitet. Darauf wurde die Lösung am Rückflusskühler gekocht und wieder salpetrige Säure eingeleitet, bis kein Geruch nach Aldehyd mehr auftrat. Es bildeten sich hierbei harzartige Producte, von welchen das m-Bromtoluol $C_6H_4.CH_3.Br$, welches mit Alkohol- wie mit Wasserdämpfen flüchtig ist, abdestillirt wurde. Aus dem Destillat schied sich dann das m-Bromtoluol nach längerem Stehen als schweres gelbes Oel ab. Dieses wurde, um es von den Phenolen zu trennen, mit Natronlauge ausgeschüttelt und dann, nachdem es durch Wasser gewaschen und durch Chlorcalcium getrocknet war, der fractionirten Destillation unterworfen. Die Hauptmenge ging zwischen 180° und 183° C. als fast farblose schwere Flüssigkeit über. Die Diazotirung des m-Bromtoluidins kann man auch in der Weise bewerkstelligen, dass man Natriumnitrit und Salzsäure in berechneter Menge auf das in sehr viel Alkohol gelöste m-Bromtoluidin einwirken lässt. Durch dieses Verfahren wurde noch bessere Ausbeute erzielt, wie durch das vorher beschriebene. Die Gegenwart von etwas Harnstoff bei der Diazotirung soll die Ausbeute noch beträchtlich verbesseren.

Meta-Quecksilberditolyl.

$$CH_3(1) — C_6H_4 — Hg(3) — C_6H_4 — CH_3(1).$$

Die Darstellung des m-Quecksilberditolyls ist analog der des Quecksilberdiphenyls und des Ortho- und Para-

Quecksilberditolys. Man lässt nämlich auf die gleichen Volumina m-Bromtoluol und Xylol und den zehnten Theil Essigäther einen Ueberschuss von Natriumamalgam (2,7 %) einwirken. Vor allen Dingen müssen die Reagentien absolut wasserfrei sein und werden daher am besten vor dem Gebrauch über Natrium destillirt, da schon Spuren von Feuchtigkeit die Ausbeute stark beeinträchtigen. Man setzt die Reaction am besten so in Gang, dass man das frisch bereitete Natriumamalgam noch heiss in einen bereit gehaltenen und vorher angewärmten Kolben giesst, dann sofort einen Rückflusskühler aufsetzt und durch diesen das Gemisch von Bromtoluol, Xylol und Essigäther zu dem abgekühlten Natriumamalgam hinzufliessen lässt. Die obere Oeffnung des Kühlers wird alsdann sogleich durch ein Chlorcalciumrohr geschlossen und der Kolben 6—8 Stunden im Oelbade auf 160° C. erhitzt. Nach Beendigung der Reaction hat sich ein dicker gelber Kuchen von Bromnatrium gebildet, während das Quecksilberditolyl in dem darüber stehenden Xylol gelöst ist. Das letztere wird alsdann möglichst rein abgegossen und filtrirt, worauf der Rückstand mehrmals durch Benzol ausgezogen wird. Um eine gute Ausbeute zu erhalten, ist es rathsam, immer nur kleine Portionen auf einmal zu verarbeiten. Aus 50 g m-Bromtoluol wurden auf diese Weise durchschnittlich 25 g m-Quecksilberditolyl erhalten. Beim Verdunsten des Lösungsmittels bleibt das m-Quecksilberditolyl in gelblichen Krystallen zurück, die sich stark an der Wandung der Krystallisationsschale hinaufziehen. Das Meta-Quecksilberditolyl ist im Gegensatz zur Ortho- und Paraverbindung schon in kaltem Benzol leicht löslich, während es in Alkohol, Aether und Petroläther schwer löslich ist. Löslich is es ferner in Chloroform, Aceton und Essigäther, aus welch' letzterem es sich in schönen, gelblichen, nadelförmigen Krystallen abscheidet, die bei 102° C. schmelzen. Es schmilzt also niedriger, wie die Orthoverbindung, deren Schmelzpunkt bei 107° C. liegt, und

bedeutend niedriger wie das Para-Quecksilberditolyl, welches erst bei 235° C. schmilzt. Mit concentrirter Salzsäure einige Zeit gekocht, geht das m-Quecksilberditolyl unter Zersetzung vollkommen in Lösung. Es entsteht hierbei Toluol und Quecksilberchlorid, und man kann alsdann das Quecksilber aus der so entstandenen Lösung durch Schwefelwasserstoff fällen und quantitativ bestimmen.

Die Analyse des m-Quecksilberditolyls ergab:

a) Quecksilberbestimmung:

0,2242 g Substanz lieferten 0,1362 g HgS,

b) Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,2957 g Substanz mit CuO verbrannt, lieferten 0,4712 g CO_2 und 0,1040 g H_2O.

II. 0,2164 g Substanz gaben 0,3452 g CO_2 und 0,0668 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:	
$(C_7H_7)_2Hg$	I.	II.
C = 44,00%	C = 43,46%	— 43,51%.
H = 3,70%	H = 3,90%	— 3,43%.
Hg = 52,30%.	Hg = 52,37%	— ———

Halogenderivate des m-Quecksilberditolys.

Halogene wirken auf das m-Quecksilberditolyl leicht in der Weise, dass die Bindung einer der beiden Benzolringe gelöst, und die dadurch freigewordene Affinitätseinheit des Quecksilbers durch Halogen gesättigt wird. Man verfährt bei der Darstellung in der Weise, dass man die Lösung des Quecksilberditolys mit den alkoholischen Lösungen von Quecksilber-Chlorid, -Bromid oder -Jodid kocht. Beim Erkalten fällt alsdann die Halogenverbindung in schön krystallinischer Form aus.

m-Quecksilbermonotolylchlorid,

$C_6H_4 . CH_3 (1) Hg Cl (3)$,

war bereits von Michaelis und Genzken[1] aus dem Meta-Titrolylstibinquecksilberchlorid $(C_7H_7)_3 Sb . Hg Cl_2$ durch Kochen mit Alkohol erhalten worden und zeigte einen Schmelzpunkt von 159°—160° C. Das aus dem m-Quecksilberditolyl dargestellte Chlorid hat denselben Schmelzpunkt und dieselben Löslichkeitsverhältnisse, ist also vollkommen identisch mit dem aus dem Tritolylstibinderivat dargestellten Chlorid. Es ist in Chloroform und Benzol leicht, schwerer in Alkohol löslich, aus welchem es in schönen weissen Nadeln in büschelförmiger Anordnung krystallisirt. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die erwärmte Lösung des Chlorids wird das Quecksilber quantitativ gefällt, wie es bei der Ortho- und Paraverbindung auch der Fall ist. Für sich im Reagensrohr erhitzt, sublimirt das m-Quecksilbertolylchlorid unzersetzt. In ein Rohr eingeschlossen und zwei Stunden lang auf etwa 300° erhitzt, zersetzt es sich bei Gegenwart von etwas Feuchtigkeit unter Bildung von Toluol und Calomel.

Die Chlorbestimmung lieferte folgende Zahlen:

0,2230 g Substanz, im einseitig geschlossenen Rohre mit CaO geglüht, lieferten 0,0965 g AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_7H_7 . Hg Cl$	
Cl = 10,87 %.	Cl = 10,70 %.

m-Quecksilbermonotolylbromid,

$C_6H_4 . CH_3 . Hg Br$,

krystallisirt aus sehr viel Alkohol in weissen langen Nadeln, die bei 183°—184° C. schmelzen. Selbstverständlich muss man zur Darstellung des Bromides vollkommen chlorfreies Quecksilberbromid verwenden, welches man am besten aus Bromwasserstoffsäure und Quecksilber-

[1] Annal. 242, 185.

oxyd herstellt. Betreffs der Löslichkeitsverhältnisse schliesst sich das m-Quecksilbertolylbromid vollkommen dem Chlorid an. Es ist in Chloroform und Benzol leicht löslich, schwerer in Alkohol und heissem Wasser. In kaltem Wasser ist es so gut wie unlöslich.

Die Brombestimmung ergab:

0,2556 g Substanz mit Ca O geglüht, gaben 0,1275 g Ag Br.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_7 H_7 . Hg Br$	
$Br = 21,56\,\%$.	$Br = 21,22\,\%$.

m-Quecksilbermonotolyljodid,

$C_6 H_4 . CH_3 . Hg J$,

krystallisirt aus Alkohol in weissen perlmutterglänzenden Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 161°—162° C. liegt. Die Löslichkeitsverhältnisse sind auch hierbei dieselben wie beim Chlorid und Bromid. Nur ist es in heissem Wasser noch schwerer löslich wie das Bromid.

Die Jodbestimmung lieferte folgende Zahlen:

0,1992 g Substanz gaben 0,1102 g Ag J.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_7 H_7 . Hg J$	
$J = 30,33\,\%$.	$J = 29,89\,\%$.

Verbindungen des m-Quecksilberditolyls mit organischen Säuren.

Ebenso leicht wie mit den Halogenen setzt sich das m-Quecksilberditolyl mit organischen Säuren um, wobei die betreffende Säureverbindung und Toluol entstehen:

$$(C_7 H_7)_2 Hg + C_2 H_4 O_2 = C_7 H_7 . Hg . C_2 H_3 O_2 + C_7 H_8.$$

Diese Säureverbindungen sind alle leicht und schön krystallisirt zu erhalten.

Essigsäure-m-Quecksilbermonotolyl,

$C_6H_4.CH_3.Hg.COO.CH_3$,

bildet sich wie die entsprechend zusammengesetzte Phenylverbindung durch Einwirkung von Eisessig auf m-Quecksilberditolyl. Die Verbindung krystallisirt aus der stark verdünnten Lösung in schönen weissen Nadeln, die sich zu grossen runden Kuppen anordnen. Der Schmelzpunkt wurde bei 83°—84° C. beobachtet. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, leicht beim Erwärmen. Durch Alkohol wird es schon in der Kälte, schneller beim Erhitzen gelöst.

Die Kohlenwasserstoffbestimmung lieferte folgende Zahlen:

0,1238 g Substanz, mit CuO verbrannt, gaben 0,0344 g H_2O und 0,1384 g CO_2.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_7H_7.Hg.COO.CH_3$	
H = 2,86%	H = 3,08%
C = 30,91%.	C = 30,48%.

Ameisensäure-m-Quecksilbermonotolyl.

$C_6H_4.CH_3.Hg.O.COH$.

Durch Erhitzen mit concentrirter Ameisensäure wird das m-Quecksilberditolyl leicht in Toluol und $C_7H_7.Hg.O.COH$ gespalten. Diese Verbindung krystallisirt aus Wasser in langen Nadeln von weisser Farbe, die bei 106° schmelzen. Am Lichte zersetzen sich die Krystalle nach einiger Zeit, indem sie sich dunkel bis blauschwarz färben. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie bei der Essigsäureverbindung.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,2106 g, mit CuO verbrannt, gaben 0,0677 g H_2O und 0,2507 g CO_2.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_7H_7.Hg.O.COH$	
C = 28,54%	C = 28,47%
H = 2,38%.	H = 2,68%.

Propionsäure-m-Quecksilbermonotolyl,

$C_6H_4.CH_3.Hg.OO.C_2H_5$,

bildet sich durch Kochen von Propionsäure mit m-Quecksilberditolyl. Diese Verbindung ist in kaltem Wasser nicht, in heissem Wasser wenig löslich. Aus Alkohol krystallisirt sie in langen weissen Nadeln, die bei 102° C. schmelzen.

Die Kohlenwasserstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,2106 g Substanz, mit Cu O verbrannt, gaben 0,0677 g H_2O und 0,2507 g CO_2.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_7H_7.Hg.OOC_2H_5$	
H= 3,30%	H= 3,57%
C=32,93%.	C=32,46%.

Meta-Tolylphosphorchlorür oder Meta-Tolylchlorphosphin.

$C_6H_4.CH_3(1).PCl_2(3)$.

Zum Zweck der Darstellung des m-Tolylphosphorchlorürs wurde m-Quecksilberditolyl in kleinen Portionen mit der zehnfachen Menge Phosphortrichlorid in Glasrohre eingeschlossen und während 12 Stunden auf 200° C. erhitzt. Das m-Quecksilberditolyl löste sich schon in der Kälte fast vollständig in dem Phosphorchlorür auf. Nach Beendigung der Einwirkung hatte sich der Röhreninhalt schwarz gefärbt unter Abscheidung von Quecksilbertolylchlorid. Die Reaction geht in zwei Phasen vor sich, welche durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:

$$(C_7H_7)_2Hg + PCl_3 = C_7H_7.PCl_2 + C_7H_7.HgCl$$
$$C_7H_7.HgCl + PCl_3 = C_7H_7PCl_2 + HgCl_2.$$

Der flüssige Röhreninhalt, welcher das m-Tolylphosphorchlorür enthalten musste, wurde der fractionirten Destillation im Kohlensäurestrom unterworfen, nachdem vorher das überschüssige Phosphortrichlorid abdestillirt war Bis 230° ging ein geringer Verlauf über, der für

sich aufgefangen wurde. Zwischen 230° und 240° siedete die Hauptmenge, während der geringe Rest bis 250° C. überging. Bei der nochmaligen Fractionirung der Hauptmenge ergab sich der Siedepunkt des m-Tolylphosphorchlorürs zu 235° C. Während der Destillation blieb das Destillat ungefärbt, gegen Ende derselben trat jedoch schwache Braunfärbung ein. Ueber 200° C. ging eine feste weisse Verbindung mit über, die sich als Quecksilberchlorid ergab. Das Quecksilberchlorid setzte sich in einigen Stunden klar ab und wurde durch vorsichtiges Abgiessen von dem Tolylphosphorchlorür getrennt, worauf letzteres abermals fractionirt wurde. Doch auch hierbei schied sich wieder Quecksilberchlorid in nicht unerheblicher Menge aus, sodass der Versuch, die Trennung durch Destillation zu bewerkstelligen, aufgegeben werden musste. Analysen, welche von diesem noch stark verunreinigten Producte ausgeführt wurden, ergaben einen Mindergehalt von 3% Chlor. Allem Anscheine nach war in dem Chlorür eine Quecksilberverbindung gelöst, welche sich beim Erhitzen unter Abscheidung von Quecksilberchlorid zersetzt. Die Vermuthung lag nahe, dass es Quecksilbertolylchlorid sei und um dieses zu constatiren, wurde etwas von dem m-Tolylphosphorchlorür und ebenso etwas m-Quecksilbertolylchlorid in Röhren eingeschlossen und auf 300° C. erhitzt. In beiden Röhren hatte sich dann auch in der That nach zweistündigem Erhitzen Quecksilberchlorid in beträchtlicher Menge abgeschieden. Das so behandelte Chlorür wurde dann abermals fractionirt, zeigte aber selbst jetzt noch Spuren der Quecksilberverunreinigung. Das immer noch schwach weisslich getrübte Chlorid ergab bei der Analyse aber bereits ein viel besseres Resultat wie vor dem Erhitzen.

Die Chlorbestimmungen lieferten jetzt folgende Zahlen:

0,2449 g Substanz gaben 0,3542 g Ag Cl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_7H_7.PCl_2$	
Cl = 36,78%.	Cl = 35,77%.

Nach zwei Tagen hatte sich das m-Tolylphosphorchlorür durch Absetzen vollkommen geklärt, worauf dann noch eine Analyse ausgeführt wurde: 0,3651 g Substanz gaben jetzt 0,5363 g AgCl oder Cl = 36,33 %.

Die Chlorbestimmungen wurden in der Weise ausgeführt, dass das Chlorür mit aus metallischem Natrium bereiteter Natronlauge zersetzt, die Lösung mit Salpetersäure angesäuert und durch Silbernitrat gefällt wurde.

Das m-Tolylphosphorchlorür ist eine schwere, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,282 bei 22° C. In trocknem Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff ist es leicht löslich. Es verhält sich überhaupt in jeder Beziehung ähnlich dem Phenylphosphorchlorür. Bringt man das m-Tolylphosphorchlorür mit Wasser oder Alkohol zusammen, so zersetzt es sich heftig unter starker Erwärmung, folgenden Gleichungen entsprechend:

$$CH_3 . C_6H_4 . PCl_2 + 2\,H_2O = CH_3 . C_6H_4 . PO_2H_2 + 2\,HCl,$$

$$CH_3 . C_6H_4 . PCl_2 + 2\,C_6H_5OH = 2\,C_2H_5 . Cl + CH_3 . C_6H_4 . PO_2H_2.$$

Die hierbei entstandene m-tolylphosphinige Säure $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ PO_2H_2 \end{matrix}$ ist in Wasser schwer löslich und scheidet sich daher als dicke ölige Flüssigkeit ab. Chlor und Brom werden von dem m-Tolylphosphorchlorür leicht addirt unter starker Erwärmung. Es entsteht hierdurch das m-Tolylphosphortetrachlorid resp. das m-Tolylphosphorchlorobromid. Das Para-Tolylphosphorchlorür

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3\,(1) \\ PCl_2\,(4) \end{matrix}$$

ist im Gegensatz zur Ortho- und Meta-Verbindung, welche farblose, selbst in der Kälte nicht erstarrende Flüssigkeiten darstellen, eine farblose, bei 25° C. schmelzende Krystallmasse. Im Uebrigen ist das Verhalten dieser Isomeren ein ganz ähnliches.

Meta-Tolylphosphortetrachlorid.

$CH_3 . C_6 H_4 . PCl_2 . Cl_2$.

Dasselbe entsteht aus dem m-Tolylphosphorchlorür durch Ueberleiten eines langsamen Stromes von trocknem Chlorgas, wobei stark gekühlt werden muss, da sonst durch Ueberhitzung leicht Spaltungen eintreten, die die Reinheit des Productes sowohl, wie die Quantität der Ausbeute stark beeinträchtigen. Das m-Tolylphosphortetrachlorid ist eine gelbe, dicke, ölige Flüssigkeit, die unter 0° C. zu einer gelben Krystallmasse erstarrt. An der Luft, oder mit wenig Wasser, oder auch mit Schwefeldioxyd zersetzt es sich unter Bildung von m-Tolylphosphoroxychlorid $CH_3 . C_6 H_4 . POCl_2$, welches mit mehr Wasser in die Meta-Tolylphosphinsäure $CH_3 . C_6 H_4 . PO(OH)_2$ übergeht:

$$C_7 H_7 . PCl_4 + H_2 O = C_7 H_7 . POCl_2 + 2\,HCl .$$

$$C_7 H_7 . PCl_4 + SO_2 = C_7 H_7 . POCl_2 + SOCl_2$$

$$C_7 H_7 . POCl_2 + 2\,H_2 O = C_7 H_7 . PO(OH)_2 + 2\,HCl .$$

Anstatt einer Analyse wurde die Gewichtszunahme des m-Tolylphosphorchlorürs nach dem Einleiten von Chlor bestimmt: 2,3586 g $C_7 H_7 . PCl_2$ zeigten nach der Sättigung mit Chlorgas eine Gewichtszunahme von 0,8673 g, während sie der Formel $C_7 H_7 . PCl_2 + Cl_2$ nach 0,8668 g betragen müsste.

Das m-Tolylphosphortetrachlorid unterscheidet sich von der Ortho- und Para-Verbindung hauptsächlich dadurch, dass es bei gewöhnlicher Temperatur eine gelbe Flüssigkeit bildet, während diese fest sind.

Meta-Tolylphosporoxychlorid.

$CH_3 . C_6 H_4 . PO Cl_2$.

Das Oxychlorid wird aus dem m-Tolylphosphortetrachlorid durch Ueberleiten getrockneter schwefliger Säure als eine schwach bräunlich gefärbte, schwere Flüssigkeit erhalten. Der Siedepunkt derselben liegt bei 275° C. Das specifische Gewicht des m-Tolylphosphoroxychlorids beträgt 1,3533 bei 18° C. Es entsteht auch, wie schon vorher gezeigt ist, durch Einwirkung von wenig Wasser auf m-Tolylphosphortetrachlorid. Die Darstellung geschieht

am besten in der Weise, dass man das Tetrachlorid in einem Reagensgläschen mit Eis kühlt und einen langsamen Strom trocknen Schwefeldioxyds darüber leitet, worauf das Tetrachlorid, welches bei der Abkühlung erstarrt ist, zu einer dicken bräunlichen Flüssigkeit zerfliesst. Es ist dabei ein Gemenge von Thionylchlorid und m-Tolylphosphoroxychlorid entstanden, welches leicht durch Destillation in seine Componenten gespalten wird. Mit Wasser setzt sich das Oxychlorid lebhaft unter starker Erwärmung in m-Tolylphosphinsäure und Salzsäure um:

$$CH_3 . C_6 H_4 . POCl_2 + 2\,H_2O = 2\,HCl + CH_3 . C_6 H_4 PO(OH)_2.$$

Die Differenz der Chlorbestimmungen bei der Analyse desselben rührt jedenfalls auch hierbei noch von einer Verunreinigung durch Quecksilbertolylchlorid her.

I. 0,4055 g Substanz gaben 0,5434 g AgCl.

II. 0,2458 g Substanz lieferten 0,3324 g AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_7 H_7 . PO . Cl_2$	I.	II.
$Cl = 33{,}97\,\%$.	$Cl = 33{,}15\,\% - 33{,}24\,\%$.	

Die Analyse wurde in derselben Weise ausgeführt, wie dieses schon bei dem m-Tolylphosphorchlorür angegeben ist.

Diese eben beschriebenen Tolylphosphorchloride setzen sich mit Wasser zu Säuren um, von denen die eine der phosphorigen Säure, die andere der Orthophosphorsäure entspricht. Diese Säuren sind deshalb wichtig, weil sie besonders charakteristische Unterscheidungsmerkmale geben, zwischen den Metaverbindungen einerseits und den Ortho- und Paraverbindungen andererseits.

Meta-tolylphosphinige Säure.

$$C_6 H_4 \begin{cases} CH_3\,(1) \\ P=O \\ OH\,(3). \end{cases} H$$

Man erhält diese Säure durch Eintropfen von m-Tolylphosphorchlorür in Wasser:

$$C_7 H_7 . PCl_2 + 2\,H_2O = CH_3 . C_6 H_4 . PO_2 H_2 + 2\,HCl.$$

Es entsteht hierbei eine sehr heftige Reaction und lebhafte Wärmeentwicklung, wobei sich die m-tolylphosphinige Säure als dickes Oel zu Boden setzt. Ist die Reaction beendigt, so kocht man noch einmal auf und lässt das überschüssige Wasser im Wasserbade verdampfen, worauf man wieder Wasser hinzufügt und dasselbe wieder verdampft, bis kein Geruch nach Salzsäure mehr bemerkbar ist. Die so entstandene Säure ist in heissem Wasser etwas mehr löslich wie in kaltem, aber doch auch nur in ganz geringen Mengen. Um sie event. krystallinisch zu erhalten, wurde sie in Alkohol gelöst und die Lösung über Schwefelsäure stehen gelassen. Nach 8 Tagen hatte sich aber noch keine Spur von Krystallen abgeschieden. Dann wurde der Alkohol im Wasserbade verdunstet und die m-tolylphosphinige Säure ohne Lösungsmittel 14 Tage lang im Vacuum über Schwefelsäure in der Kälte stehen gelassen. Doch auch so war es nicht möglich, die Säure in krystallinischem Zustande zu erhalten, so dass ich es vorzog, die Salze derselben zu analysiren.

Die meta-tolylphosphinige Säure unterscheidet sich also von der isomeren Paraverbindung dadurch, dass diese krystallisirt, während die Orthoverbindung ebenfalls ein Oel bildet.

Salze der m-tolylphosphinigen Säure.

Meta-tolylphosphinigsaures Ammonium.

$CH_3.C_6H_4.PO_2H.NH_4$.

Zum Zweck der Darstellung dieses Salzes wurde die m-tolylphosphinige Säure in Ammoniak gelöst, das überschüssige Ammoniak auf dem Wasserbade verdunstet und die filtrirte Lösung im Exsiccator der Krystallisation überlassen. Das Ammoniumsalz krystallisirt in weissen glanz-

losen Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind. An der Luft ist das Salz beständig. Die Krystalle wurden durch Abpressen auf einem Thonscherben von der anhaftenden Mutterlauge befreit, im Exsiccator getrocknet und analysirt.

Ammoniakbestimmung:

0,2231 g Substanz lieferten 0,1246 g Pt, welches 0,021798 g NH_3 entspricht.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_7H_7.PO_2H.NH_4$	
$NH_3 = 9{,}82\,\%$.	$NH_3 = 9{,}77\,\%$.

Meta-tolylphosphinigsaures Kalium.

$CH_3.C_6H_4.PO_2HK$.

Die alkoholische Lösung der Säure wurde zur Darstellung dieses Salzes mit Aetzkali neutralisirt und nach ziemlich starker Concentration der Krystallisation überlassen.

Das m-tolylphosphinigsaure Kalium scheidet sich als weisse, blättrig krystallinische Masse ab, welche durch Abpressen auf einem Thonscherben von der anhaftenden Mutterlauge befreit wurde. An der Luft zerfliessen diese Krystalle sehr bald.

Die Kaliumbestimmung gab folgende Zahlen:

0,3104 g Substanz lieferten 0,3822 g PtK_2Cl_6.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_7H_7.PO_2HK$	
$K = 19{,}78\,\%$.	$K = 20{,}10\,\%$.

Meta-tolylphosphinigsaures Baryum,

$(CH_3.C_6H_4.PO_2H)_2.Ba$,

entsteht wie das Baryumsalz der Paraverbindung dadurch, dass man die Lösung der m-tolylphosphinigen Säure mit Aetzbaryt im Ueberschuss versetzt. Das Salz krystallisirt in weissen Nädelchen in sternchenförmiger Anordnung. Dieselben sind in heissem Wasser und in Salzsäure leicht

löslich. Das Salz wurde während 10 Stunden bei 100° C. getrocknet und dann analysirt.

Baryumbestimmung:

0,3162 g Substanz ergaben 0,1653 g $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_7H_7.PO_2H)_2Ba$	
Ba = 30,53 %.	Ba = 30,70 %.

Meta-tolylphosphinigsaures Phenylhydrazin.

$CH_3.C_6H_4.PO_2H_2.C_6H_5.NH.NH_2$.

Die m-tolylphosphinige Säure verbindet sich durch Addition sehr leicht mit Phenylhydrazin. Bringt man die gleichen Moleküle des letzteren und m-tolylphosphinige Säure zusammen und löst in Wasser, so krystallisirt das m-tolylphosphinigsaure Phenylhydrazin im Exsiccator in schönen gelben Nadeln in sternchenförmiger Anordnung aus. Dasselbe ist in kaltem Wasser und in Alkohol leicht löslich, sehr leicht beim Erwärmen. In Aether ist es schwer löslich. Die Verbindung des Phenylhydrazins mit der para-tolylphosphinigen Säure ist im Gegensatz zur Metaverbindung selbst in heissem Wasser schwer löslich. Das m-tolylphosphinigsaure Phenylhydrazin schmilzt unter Zersetzung bei 131° C.

Die Stickstoffbestimmung gab folgendes Resultat:

0,1848 g Substanz lieferten 17,5 ccm Stickstoff bei 21° C und 768 mm Druck, welche 0,019837 g Stickstoff entsprechen.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_7H_7.PO_2H_2.C_6H_5NH.NH_2$	
N = 10,56 %.	N = 10,73 %.

Reactionen des m-tolylphosphinigsauren Ammoniums.

Chlorcalcium giebt einen flockigen weissen Niederschlag.

Chlorbaryum giebt einen weissen, krystallinischen Niederschlag.

Kupfersulfat verursacht grünlich blauen, flockigen Niederschlag.

Silbernitrat giebt einen im ersten Augenblick weissen Niederschlag, der sich dann aber sofort braun bis schwarz färbt. Durch Salpetersäure wird derselbe leicht gelöst.

Eisenchlorid verursacht weisse Fällung, die durch Salzsäure leicht gelöst wird.

Kobaltnitrat giebt einen violetten, flockigen Niederschlag, der in Säuren löslich ist.

Bleiacetat giebt einen weissen, käsigen Niederschlag.

Quecksilberchlorid giebt ebenfalls einen weissen, käsigen Niederschlag.

Meta-Tolylphosphinsäure.

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3(1)\\PO\begin{cases}OH\\OH(3).\end{cases}\end{cases}$$

Die Darstellung geschieht, wie schon bei dem m-Tolylphosphortetrachlorid angedeutet ist, in der Weise, dass man das Tetrachlorid langsam in kaltes Wasser einfliessen lässt. Unter heftiger Reaction, die sich bis zum Sieden steigern kann, entsteht zuerst mit einem Molekül Wasser das Oxychlorid, als schwere ölige Flüssigkeit, die dann in der Kälte allmählich, beim Erwärmen schneller, mit zwei weiteren Molekülen Wasser unter Bildung der m-Tolylphosphinsäure in Lösung geht. Hat sich bei dieser Reaction etwas Chlortoluol gebildet, welches man durch gutes Abkühlen aber fast ganz vermeiden kann, so filtrirt man von demselben durch ein nasses Filter ab und dampft dann die Lösung der m-Tolylphosphinsäure auf dem Wasserbade mehrmals stark ein, um sie von der bei der Reaction entstandenen Salzsäure zu befreien. Beim Erkalten erstarrt die Säure alsdann zu einer festen, weissen, krystallinischen

Masse, die aus sehr wenig Wasser in weissen, glanzlosen Nadeln krystallisirt. Der Schmelzpunkt der m-Tolylphosphinsäure liegt bei 116—117° C. Sie ist in Alkohol, Aether, Wasser und Chloroform leicht löslich.

Die m-Tolylphosphinsäure ist eine zweibasische Säure, die jedoch drei Reihen von Salzen bildet, übersaure, saure und neutrale Salze. Die übersauren Salze sind in der Weise zusammengesetzt, dass mit dem sauren Salz noch ein Molekül der Säure verbunden ist. Die m-Tolylphosphinsäure unterscheidet sich von ihren Isomeren hauptsächlich durch den Schmelzpunkt und, wie im Folgenden gezeigt werden wird, in ihren Salzen.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1987 g Substanz, mit chroms. Blei verbrannt, lieferten 0,0956 g H_2O u. 0,3529 g CO_2.

II. 0,2348 g Substanz ergaben 0,1134 g H_2O und 0,4185 g CO_2.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_7H_7.PO(OH)_2$	I.	II.
C = 48,84 %	C = 48,44 %	— 48,61 %
H = 5,23 %.	H = 5,34 %	— 5,36 %.

Salze der Meta-Tolylphosphinsäure.

Uebersaures m-tolylphosphinsaures Kalium.

$$CH_3.C_6H_4.PO{<}^{OH}_{OK} + C_6H_4.CH_3.PO{<}^{OH}_{OH}.$$

Dieses Salz wurde dargestellt, indem zu der concentrirten Lösung des sauren Kaliumsalzes noch ein Molekül der m-Tolylphosphinsäure hinzugefügt wurde. Es bildet weisse Krystallblättchen, die in Wasser sehr leicht löslich sind, während dasselbe Salz der Paraverbindung in Wasser so schwer löslich ist, dass es als Reagens auf Kaliumsalze benutzt werden kann.

Die Kaliumbestimmung des bei 100° C getrockneten Salzes ergab:

0,2728 g Substanz lieferten 0,1753 g K_2PtCl_6.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_7H_7.PO(OH)_2 + C_7H_7.PO_2HOK$	
K = 10,21 %	K = 10,31 %

Saures m-tolylphosphinsaures Kalium.

$CH_3.C_6H_4.PO_2HOK$.

Man erhält dieses Salz durch Neutralisation der m-Tolylphosphinsäure mittelst Kalilauge. Aus der stark concentrirten Lösung des Salzes scheidet sich dasselbe in weissen seideglänzenden Nadeln ab, die durch Abpressen auf einem Thonscherben von der anhaftenden Mutterlauge befreit wurden. Das saure metatolylphosphinsaure Kalium ist sehr leicht löslich in Wasser, löslich ferner in Alkohol, Aether und Chloroform.

Kaliumbestimmung:

0,2196 g Substanz lieferten 0,2482 g K_2PtCl_6.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_7H_7.PO_2HOK$	
K = 18,61 %	K = 18,14 %

Neutrales m-tolylphosphinsaures Baryum,

$C_6H_5.CH_3.PO_3Ba$.

entsteht als weisse, blättrige Krystallmasse, wenn man die Lösung der m-Tolylphosphinsäure in Ammoniak mit Chlorbaryumlösung versetzt. Das neutrale Baryumsalz ist in Wasser leicht löslich, schwer in ammoniakhaltigem Wasser.

Baryumbestimmung:

0,3256 g Substanz lieferten 0,2457 g $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_7H_7.PO_3Ba$	
Ba = 44,68 %	Ba = 44,37 %

Saures m-tolylphosphinsaures Silber,

$C_6H_4 . CH_3 . POOHOAg$,

erhält man durch Fällung der freien m-Tolylphosphinsäure mit Silbernitrat als weissen, amorphen Niederschlag, der sich am Lichte dunkel färbt und in Salpetersäure leicht löslich ist. Das Salz wurde daher schnell mit Wasser und Alkohol ausgewaschen und im Dunkeln getrocknet. Das saure metatolylphosphinsaure Silber ist weder in kaltem, noch in heissem Wasser löslich, während sich dasselbe Salz der Paraverbindung sowohl in der Mutterlauge, wie in Wasser beim Kochen auflöst.

Die Silberbestimmung gab folgende Zahlen:

0,1953 g Substanz lieferten 0,1012 g AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_7H_7 . PO_2HOAg$	
Ag = 38,70 %.	Ag = 38,99 %.

Neutrales m-tolylphosphinsaures Silber.

$C_6H_4 . CH_3 . PO(OAg)_2$.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde etwas m-Tolylphosphinsäure in Ammoniak gelöst, der Ueberschuss des letzteren auf dem Wasserbade verdunstet, und dann das neutrale Salz durch Silbernitrat gefällt. Der entstandene weisse, käsige Niederschlag färbt sich am Lichte bald dunkel und ist in Salpetersäure leicht, in Wasser dagegen selbst beim Kochen nicht löslich. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, ausgewaschen und im Dunkeln bei 80° C getrocknet, worauf er dem Lichte gegenüber grössere Beständigkeit zeigte.

Die Silberbestimmung gab nachstehendes Resultat:

0,1834 g Substanz lieferten 0,1354 g AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_7H_7 . PO(OAg)_2$	
Ag = 55,95 %.	Ag = 55,56 %.

Reactionen der m-Tolylphosphinsäure.

Kupfersulfat giebt einen blauen, käsigen Niederschlag.
Chlorkalcium erzeugt einen weissen Niederschlag.
Nickelsulfat, Kobaltnitrat und Zinksulfat geben keine Fällung.
Eisenchlorid giebt einen dicken, weissen Niederschlag, der sich in Salzsäure leicht löst.
Silbernitrat verursacht einen weissen, käsigen Niederschlag.
Molybdänlösung giebt mit der m-Tolylphosphinsäure keine Fällung.

Einwirkung von Brom auf m-Tolylphosphinsäure.

Durch Einwirkung von Brom in geringem Ueberschuss auf eine wässerige Lösung von para-Tolylphosphinsäure bilden sich, wie A. Michaelis und Cl. Panek[1] gezeigt haben, Parabromtoluol und Phosphorsäure nach der Gleichung:

$$C_7H_7.PO(OH)_2 + Br_2 + H_2O = C_7H_7.Br + PO(OH)_3 + BrH.$$

Es ist dieser Versuch geeignet, die Constitution der Säure festzustellen, das heisst, den Beweis zu liefern, in welcher Stellung sich der Phosphorsäurerest zum Methanrest in der Tolylphosphinsäure am Benzolkern befindet. Um die Einwirkung des Broms auf die vorliegende Tolylphosphinsäure festzustellen, wurden 2 g derselben in Wasser gelöst, und etwas mehr als die berechnete Menge (auch 2 g) Brom hinzugefügt. Das anfangs zu Boden sinkende Brom wurde alsbald zum grossen Theil von der Lösung der Tolylphosphinsäure aufgenommen, wobei dieselbe dunkel rothbraun gefärbt wurde, ohne dass jedoch in der Kälte eine bemerkenswerthe Reaction eintrat. Sobald jedoch im Wasserbade ein wenig erwärmt wurde, trübte sich die Flüssigkeit weisslich, und ein dickes, gelblich gefärbtes Oel schied sich am Boden ab. Es wurde alsdann ein

[1] Annalen, 212, 230.

Steigerohr aufgesetzt und mit dem Erwärmen im Wasserbade so lange fortgefahren, bis alles Brom verschwunden und die Flüssigkeit farblos geworden war. Beim Erkalten erstarrte das abgeschiedene Oel zum grossen Theil zu einer weissen, krystallinischen Masse, welche nur wenig einer in Wasser unlöslichen Flüssigkeit einschloss, die sich als Metabromtoluol ergab. Nach diesem Resultat war offenbar nur ein geringer Theil der Tolylphosphinsäure durch die Einwirkung von Brom unter Abscheidung von Bromtoluol gespalten, während die Hauptmenge höchst wahrscheinlich direct bromirt war, sodass die weissen Krystalle eine gebromte Tolylphosphinsäure vorstellen konnten. Um das entstandene krystallinische Product näher zu untersuchen, wurde es aus Wasser, in welchem es sich beim Erwärmen ziemlich leicht löst, umkrystallisirt und so in schönen, weissen, nadelförmigen Krystallen erhalten. Der Schmelzpunkt zeigte sich erst nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 198° C. constant. Nachdem durch qualitative Prüfung in den Krystallen Brom und Phosphor nachgewiesen war, wurden dieselben quantitativ analysirt und, wie die nachfolgenden Brombestimmungen ergeben, constatirt, dass eine Monobromtolylphosphinsäure entstanden war. Die Einwirkung des Broms erfolgt daher im wesentlichen nach folgender Gleichung:

$$C_7H_7.PO\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + 2Br = C_7H_6BrPO(OH)_2 + BrH,$$

während nur ein kleiner Theil der Säure unter Abspaltung von Metabromtoluol zersetzt wird:

$$C_7H_7.PO\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + Br_2 + H_2O = C_7H_7Br + H_3PO_4 + HBr.$$

Brombestimmung:

I. 0,1814 g Substanz, durch Glühen mit CaO zersetzt, gaben 0,1344 g AgBr.

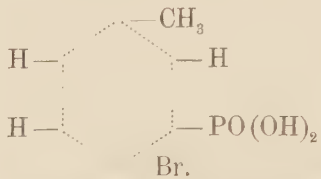
II. 0,1699 g Substanz lieferten 0,1267 g AgBr.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_7H_6.PO(OH)_2Br$	I.	II.
Br = 31,91 %	Br = 31,52 %	= 31,73 %

Behufs Feststellung der Constitution dieser Monobrom-tolylphosphinsäure wurde ein Theil derselben durch Erhitzen im Reagensrohr zersetzt und das Zersetzungsproduct in einem schräg vorgehaltenen Reagensrohr aufgefangen, in welches es als helle, schwere Flüssigkeit über destillirte, während in dem Rohr eine dunkle Masse zurückblieb, in der leicht reichliche Mengen von Phosphorsäure nachgewiesen werden konnten. Das Destillat zeigte deutlich den Geruch nach Bromtoluol, und da es beim Erkalten und Reiben mit einem Glasstab fest wurde, war offenbar Parabromtoluol entstanden. Der Sicherheit halber wurde es dann weiter durch chromsaures Kali und Schwefelsäure zu Brombenzoësäure oxydirt, welche sich durch den Schmelzpunkt (251° C) als Parabrombenzoësäure ergab. Demnach war das Brom in der m-Tolylphosphinsäure zum Methylrest in die Parastellung eingetreten, und die Monobrom-metatolylphosphinsäure hat die Constitutionsformel:

$$C_6H_3.CH_3(1).PO(OH)_2(3)Br(4)$$

oder:



Beim Erhitzen zerfiel dieselbe nach der Gleichung:

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\PO(OH)_2\\Br\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}CH_3\\Br\end{cases} + HPO_3.$$

Monobrom-m-tolylphosphinsaures Silber.

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\PO(OAg)_2\\Br\end{cases}$$

Dieses Salz wurde dargestellt, indem die Monobrom-m-tolylphosphinsäure in Ammoniak gelöst und nach Ver-

dunstung des überschüssigen Ammoniaks mit Silbernitrat versetzt wurde. Das Silbersalz entsteht in neutraler Lösung als dicker, weisser, käsiger Niederschlag, der sich am Lichte schwach bräunt.

Die Silberbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,2041 g Substanz lieferten 0,1260 g AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_7H_7 . PO(OAg)_2Br$.	
Ag = 46,49 %	Ag = 46,46 %

Einwirkung von Chlor auf m-Tolylphosphinsäure.

Bei der Darstellung von Tolylphosphorchlorür, durch Hindurchleiten von Toluol- und Phosphorchlorürdämpfen durch ein glühendes Rohr, hatten A. Michaelis und H. Lange[1] ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen und Tolylphosphorchlorür erhalten, wobei das letztere jedoch nur in geringer Menge entstanden und von den Kohlenwasserstoffen als solches nicht zu trennen war. Das Gemisch wurde daher mit Wasser behandelt, wodurch das Tolylphosphorchlorür als phosphinige Säure in Lösung ging, während die Kohlenwasserstoffe zurück blieben. Beim Einleiten von Chlor in die wässerige Flüssigkeit entstand ein in Wasser schwer lösliches, in weissen Blättchen krystallisirendes Product, welches durch Analyse als dreifach gechlorte Tolylphosphinsäure erkannt wurde. Die Constitution dieser Säure konnte damals nicht ermittelt werden. Versuche von Paneck mit der p-tolylphosphinigen Säure ergaben, dass diese sich anders verhält, indem sie ebenso wie die Tolylphosphinsäure in Chlortoluol und Phosphorsäure gespalten wird. Es lag nun die Möglichkeit nahe, dass durch Einleiten von Chlor in die m-Tolylphosphinsäure die bereits früher erhaltene Trichlortolylphosphinsäure entstände, besonders, da die m-Tolylphosphinsäure durch Brom nicht zersetzt, sondern substituirt wurde. Zu diesem Zweck

[1] Ber. d. Deutsch. chem. Gesellschaft 8, 1316.

wurde in die Lösung der m-Tolylphosphinsäure ein langsamer Chlorstrom eingeleitet, wobei sich jedoch nach etwa 20 Minuten noch keine Spur einer schwerlöslichen Verbindung abgeschieden hatte. Das Einleiten von Chlor wurde daher unterbrochen, und die Lösung, welche sich schwach erwärmt hatte, zum Zweck des vollkommenen Erkaltens stehen gelassen. Nach einer Stunde fing alsdann eine Verbindung an, sich in schönen, weissen Blättchen abzuscheiden und zwar in solcher Menge, dass die ganze Flüssigkeit davon durchsetzt war. Die Krystallblättchen wurden abfiltrirt, ausgewaschen und aus sehr viel Wasser umkrystallisirt, wobei schöne, weisse Nädelchen in federförmiger Anordnung entstanden.

Wie aus nachstehenden Chlorbestimmungen ersichtlich, hatte sich die Monochlortolylphosphinsäure gebildet.

Chlorbestimmung:

I. 0,1393 g Substanz, durch Glühen mit Ca O zersetzt, ergaben 0,0974 g Ag Cl.

II. 0,1436 g Substanz lieferten 0,1018 g Ag Cl.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_7H_6 . PO(OH)_2 Cl.$	I.	II.
$Cl = 17,22\,\%$.	$Cl = 17,29\,\%$	$= 17,53\,\%$

Die Monochlortolylphosphinsäure ist schon in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich. Sie schmilzt bei 176° C. Beim Erhitzen der Säure im Reagensrohr entstand ein schweres, in Wasser untersinkendes Oel mit dem deutlichen Geruch nach Chlortoluol.

Um nun etwa auch die dreifach, resp. eine mehrfach gechlorte Tolylphosphinsäure zu erhalten, wurde in die Lösung der Monochlortolylphosphinsäure während drei Stunden Chlor eingeleitet. Nach dieser Zeit erschien die Lösung durch eine voluminöse Verbindung weisslich getrübt. Sie wurde daher behufs gänzlicher Ausscheidung dieser Verbindung im Exsiccator stehen gelassen, worauf nach einiger Zeit ein Körper in schönen, langen, weissen, sehr voluminösen Nadeln auskrystallisirte. In demselben wurden,

wie aus nachstehender Chlorbestimmung ersichtlich, drei Atome Chlor festgestellt, sodass also wirklich eine Trichlortolylphosphinsäure entstanden war.

Die Chlorbestimmung lieferte folgende Zahlen:

0,1154 g Substanz, durch Glühen mit Ca O zersetzt, gaben 0,1790 g Ag Cl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_7H_4.PO(OH)_2Cl_3$	
Cl = 38,59 %.	Cl = 38,37 %.

Diese dreifach gechlorte Tolylphosphinsäure zeigt einen höheren Schmelzpunkt, wie er bei der früher erhaltenen Trichlortolylphosphinsäure angegeben ist. Der Schmelzpunkt der letzteren wurde bei 190,5 ° C. gefunden, während die aus der reinen Säure dargestellte Trichlortolylphosphinsäure bei 220 ° C. schmilzt. Die dreifach gechlorte Säure ist in Wasser nicht viel schwerer löslich, wie die Monochlortolylphosphinsäure.

Die dreifach gebromte Tolylphosphinsäure entstand nicht, selbst bei Einwirkung eines grossen Ueberschusses von Brom auf die m-Tolylphosphinsäure. Es bildete sich vielmehr stets nur das Monosubstitutionsproduct.

Lässt man Chlor oder Brom auf die tolylphosphinige Säure einwirken, so wirkt das Halogen zugleich oxydirend und substituirend, und es entsteht ebenfalls die gechlorte, resp. gebromte Tolylphosphinsäure.

Behufs Feststellung der Constitution der Trichlortolylphosphinsäure wurde ein Teil derselben im Reagensrohr durch Erhitzen zersetzt. Es sublimirte dabei in den kälteren Theil des Rohres ein sofort erstarrender, schön krystallinischer Körper mit dem charakteristischen Geruch der Chlortoluole über, welcher bei 82° C. schmolz. Aus Methylalkohol krystallisirte er in schönen, langen, farblosen Nadeln. Die Analyse ergab, dass ein Trichlortoluol vorlag:

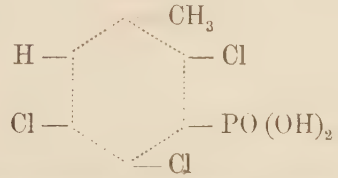
0,1322 g Substanz, durch Glühen mit Ca O zersetzt, gaben 0,2896 g Ag Cl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_7H_5Cl_3$.	
Cl = 54,30 %.	Cl = 54,19 %.

Den Eigenschaften dieses Trichlortoluols nach konnte nur die α-Verbindung von der Stellung 1 : 2 : 4 : 5 vorliegen, welche genau den von mir gefundenen Schmelzpunkt und die angegebene Krystallform zeigt, während die β-Verbindung von der Stellung 1 : 2 : 3 : 4 den bedeutend niedrigeren Schmelzpunkt von 41° C. zeigt. Die Constitutionsformel der Trichlortolylphosphinsäure ist demnach:

$C_6H.CH_3(1).\ Cl(2).\ PO(OH)_2(3).\ Cl(4).\ Cl(5).$

oder:



Es geht also hieraus mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit hervor, dass das bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Toluol in der Hitze gebildete Tolylchlorphosphin die Metaverbindung war, also der Chlorphosphinrest bei hoher Temperatur zum Methylrest nur in die Metastellung eintritt.

Monochlor-m-tolylphosphinsaures Silber.

$C_6H_3.CH_3.PO(OAg)_2Cl.$

Dieses Salz entsteht in derselben Weise, wie das Silbersalz der gebromten Säure. Die Monochlor-m-tolylphosphinsäure giebt mit Silbernitrat in neutraler Lösung einen weissen, pulverigen Niederschlag, welcher sich am Lichte nicht färbt. Der abfiltrirte und ausgewaschene Niederschlag wurde bei 100° C. getrocknet und dann analysirt.

Die Silberbestimmung hatte folgendes Resultat:

0,1622 g Substanz ergaben 0,1095 g AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_7H_6.PO(OAg)_2Cl$.	
Ag = 51,34 %	Ag = 50,80 %.

Trichlor-m-tolylphosphinsaures Silber.

$C_6H.CH_3.PO(OAg)_2.Cl_3$.

Das Silbersalz der Trichlortolylphosphinsäure entsteht beim Versetzen einer Lösung der Säure mit Silbernitrat als weisser, käsiger Niederschlag.

Die Silberbestimmung des getrockneten Salzes lieferte folgende Zahlen:

0,2108 g Substanz ergaben 0,1225 g AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_7H_4.PO(OAg)_2Cl_3$	
Ag = 44,12 %	Ag = 43,73 %

Meta-Benzophosphinsäure oder Dihydroxyl-Meta-Phosphinobenzoësäure.

$C_6H_4<\begin{matrix}COOH(1)\\PO(OH)_2(3)\end{matrix}$.

Durch Ueberführen der CH_3-Gruppe der Tolylphosphinsäure in die COOH-Gruppe gelangt man zu einer substituirten Benzoësäure, der Benzophosphinsäure. Versuche, die Oxydation durch Salpetersäure oder Chromsäure zu bewirken, hatten bei der Paraverbindung zu negativen Resultaten geführt. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung geht die m-Tolylphosphinsäure, ebenso wie Paraverbindung, und die entsprechende Arsenverbindung, leicht in die m-Benzophosphinsäure über. Zum Zweck der Oxydation wurde die Lösung von 10 g m-Tolylphosphinsäure in 1 Liter Wasser bis zur schwach alkalischen Reaction mit Kalilauge versetzt, im Wasserbade auf 50° C. erwärmt, und derselben die berechnete Menge (18,4 g) gelösten Kaliumpermanganats nach und nach hinzugefügt. Nach etwa 10 Tagen war alles Kalium-

permanganat zu Mangansuperoxyd reducirt und die Lösung farblos geworden:

$$C_6H_4.CH_3.PO(OH)_2 + 3\,O = H_2O + C_6H_4\!<\!\begin{matrix}COOH\\PO(OH)_2\end{matrix}.$$

Dieselbe wurde alsdann von dem Mangansuperoxyd abfiltrirt, mit Salzsäure übersättigt und fast bis zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde darauf mit concentrirter Salzsäure durchfeuchtet, erwärmt und dann mit absolutem Alkohol ausgezogen. Es zeigte sich, dass die Meta-Benzophosphinsäure im Gegensatz zu der Paraverbindung in Alkohol sehr leicht löslich ist. Sie krystallisirt nach dem Verdunsten der Hauptmenge des Alkohols in schönen, weissen Nädelchen, welche bei 245° — 246° C. schmelzen, während die Parasäure erst über 300° C. unter Zersetzung schmilzt. Eine Probe der Säure wurde im Reagensrohr erhitzt, wobei sie sich unter Abscheidung von Benzoësäure, in Form eines Sublimats, zersetzte:

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}COOH\\PO(OH)_2\end{matrix} = C_6H_5.COOH + PO_2.OH.$$

Dass in Wirklichkeit Benzoësäure entstanden war, wurde durch den charakteristischen stechenden Geruch wie durch den Schmelzpunkt (121° C.) constatirt. Die m-Benzophosphinsäure ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, schwerer in Salzsäure, sehr wenig löslich in Aether. Durch Brom wird sie nicht angegriffen. Die m-Benzophosphinsäure zeigt also sowohl in Bezug auf den Schmelzpunkt, wie auf die Löslichkeitsverhältnisse gänzliche Verschiedenheit von der Paraverbindung.

Die Kohlenwasserstoffbestimmung hatte folgendes Resultat:

0,1527 g Substanz lieferten 0,2306 g CO_2 und 0,0492 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_4.COOH.PO(OH)_2$	
C = 41,59 %	C = 41,18 %
H = 3,47 %.	H = 3,58 %.

Salze der Meta-Benzophosphinsäure.

Neutrales m-benzophosphinsaures Silber.

$Ag_3 . C_7 H_4 . PO_5$.

Dasselbe wurde dargestellt, indem die durch Ammoniak neutralisirte Lösung der m-Benzophosphinsäure mit Silbernitrat versetzt wurde. Es entstand als weisser, käsiger Niederschlag, der sich am Lichte nicht färbt und in Wasser sehr schwer löslich ist. Leicht löslich ist das Salz in Ammoniak und in Salpetersäure.

Silberbestimmung:

0,2942 g Substanz lieferten 0,2408 g AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:
$Ag_3 . C_7 H_4 . PO_5$.	
$Ag = 61{,}90\,\%$.	$Ag = 61{,}60\,\%$.

Neutrales m-benzophosphinsaures Blei.

$Pb_3 (C_7 H_4 . PO_5)_2$.

Wird die Lösung der m-Benzophosphinsäure durch Ammoniak genau neutralisirt, und dann ein Tropfen Essigsäure hinzugefügt, so entsteht durch Bleiacetat ein voluminöser, weisser Niederschlag von benzophosphinsaurem Blei, welcher in Wasser schwer, in verdünnter Salpetersäure aber unter Erwärmung leicht löslich ist.

Die Bleibestimmung gab folgende Zahlen:

0,1968 g Substanz lieferten 0,1744 g $PbSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$Pb_3 (C_7 H_4 . PO_5)_2$	
$Pb = 60{,}92\,\%$.	$Pb = 60{,}56\,\%$.

Mit Baryumhydroxyd giebt die m-Benzophosphinsäure in erwärmter Lösung einen weissen, flockigen Niederschlag von m-Benzophosphinsaurem Baryum:

$$\left(C_6 H_4 \begin{matrix} COO \\ < \\ PO_3 \end{matrix} \right)_2 Ba_3 .$$

Chlorid der Meta-Benzophosphinsäure.

$$C_6H_4<\begin{matrix}COCl\\POCl_2\end{matrix}.$$

Zum Zweck der Darstellung wurde ein Theil m-Benzophosphinsäure mit 3 Theilen Phosphorpentachlorid zusammengebracht, wobei in der Kälte keine Einwirkung stattfand. Nach gelindem Erwärmen jedoch ging die Reaction von selbst weiter. Nach Beendigung derselben wurde die erhaltene Flüssigkeit durch fractionirte Destillation in Phosphoroxychlorid und m-Benzophosphinsäurechlorid getrennt:

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\PO(OH)_2\end{matrix} + 3\,PCl_5 = C_6H_4<\begin{matrix}COCl\\PO<\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\end{matrix} + 3\,POCl_3 + 3\,HCl.$$

Das m-Benzophosphinsäurechlorid bildet eine bei 61° C. schmelzende weisse Krystallmasse. Das geschmolzene Chlorid ist eine farblose, dicke Flüssigkeit, welche höher als Quecksilber und zwar völlig unzersetzt siedet. Mit Wasser zersetzt sich das Chlorid in m-Benzophosphinsäure und Salzsäure:

$$C_6H_4<\begin{matrix}COCl\\POCl_2\end{matrix} + 3\,H_2O = C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\PO(OH)_2\end{matrix} + 3\,HCl.$$

Die Paraverbindung schmilzt bei 83° C. und siedet bei 315° C.

Die Chlorbestimmung zeigt folgendes Resultat:

0,3594 g Substanz, mit NaOH zersetzt, gaben 0,5975 g Ag Cl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_4.COCl.POCl_2$	
$Cl = 41{,}35\,\%$.	$Cl = 41{,}12\,\%$.

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Anleitung des Herrn Professor Dr. Michaelis im chem. Universitätslaboratorium zu Rostock ausgeführt.

Ich erfülle hiermit die angenehme Pflicht, diesem meinem hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle für seine vielfache Unterstützung bei meiner Arbeit und das mir jederzeit bewiesene Wohlwollen und Interesse meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.